

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類7</b> <b>B01J 35/10, 23/88, 27/188</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/33957</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年6月15日(15.06.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/06760 <b>(22) 国際出願日</b> 1999年12月2日(02.12.99) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/348402 1998年12月8日(08.12.98) JP <b>(71) 出願人</b> (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者</b> ; および <b>(75) 発明者/出願人</b> (米国についてののみ) 小山博紀(KOYAMA, Hiroki)[JP/JP] 斎藤 徹(SAITO, Toru)[JP/JP] 熊谷秀晶(KUMAGAI, Hideaki)[JP/JP] 〒335-8502 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 川北喜十郎(KAWAKITA, Kijuro) 〒160-0022 東京都新宿区新宿五丁目1番15号 新宿MMビル Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
<b>(54)Title:</b> CATALYST FOR HYDROFINING AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF <b>(54)発明の名称</b> 水素化精製用触媒及びその製造方法  <b>(57) Abstract</b> A catalyst for hydrofining comprising a refractory, porous carrier and, carried thereon, a metal component being catalytically active for hydrogenation, characterized in that it has a central pore diameter of 8 to 20 nm as measured by the nitrogen adsorption method and a pore volume of 0.56 cm <sup>3</sup> /g as measured by the nitrogen adsorption method, and a total pore volume of the pores having a pore diameter of 50 nm or more as measured by the mercury porosimetry is 0.32 cm <sup>3</sup> /g or more. In the hydrogenative metal-removing of heavy oil, the catalyst exhibits not only high activity for removing metals, but also high capacity for sedimentation of metals. Such a catalyst for hydrofining can be prepared by kneading and molding a porous, powdery raw material which contains γ-alumina as a main material and has a pore volume of 0.75 cm <sup>3</sup> /g or more and an average particle diameter of 10 to 200 μm, and firing the resulting moldings, followed by allowing the resultant carrier to carry an active metal component thereon.		

## (57)要約

耐火性多孔質担体に水素化活性金属成分を担持した水素化精製用触媒は、窒素吸着法により測定した中央細孔直径が8～20 nmであり、窒素吸着法により測定した細孔容積が0.56 cm<sup>3</sup>/g以上であり；且つ水銀圧入法により測定した50 nm以上の細孔直径を有する細孔の細孔容積が0.32 cm<sup>3</sup>/g以上である。重質油の水素化脱金属において脱金属活性及び金属堆積容量のいずれもが高い。水素化精製用触媒は、γ-アルミナを主成分とし、細孔容積が0.75 cm<sup>3</sup>/g以上であり、平均粒子直径が10～200 μmである多孔性の原料粉体を混練し、成形及び焼成し、活性金属成分を担持させることにより得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
HA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	CN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
		KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 水素化精製用触媒及びその製造方法

## 発明の分野

本発明は、石油留分などの炭化水素の水素化精製に用いられる触媒及びその製造方法に関し、特に、原油、タールサンド、シェールオイル、石炭液化油などの重質油を常圧蒸留または減圧蒸留することにより得られる各種の重質留分及び残渣油などを水素化脱金属するために用いられる触媒及びその製造方法に関する。

## 背景技術

常圧蒸留または減圧蒸留の残渣油などの重質油には、ニッケル、バナジウムなどの金属分が多く含まれている。この金属分は、脱硫、脱窒素、分解などのための水素化精製触媒を被毒し、触媒活性を低下させるため、予め、脱金属を目的とした水素化精製用触媒（以下、脱金属触媒ともいう）で処理を行っている。

かかる脱金属触媒は、同程度の中央細孔直径を有し且つ同じ活性金属種が担持されていても、脱金属活性及び金属堆積容量（触媒が活性を失うまでに細孔内に堆積可能な金属量）が大きく異なることがわかっている。これは、細孔径分布またはその他の触媒構造が相違するためであると考えられる。例えば、脱金属触媒として細孔直径 60 nm 以下の細孔にほとんどの細孔容積を有する触媒を用いた場合、脱金属活性は高まるが、細孔入口近傍に多くの金属が堆積し、細孔入口を閉塞するために金属堆積容量が小さくなってしまう。これに対し、細孔直径 60 nm 以下の細孔群（メソポア）を有するとともに、細孔直径 60 nm を超える細孔群（マクロポア）を有する触媒（バイモーダル型触媒）を用いた場合には、金属堆積容量を大きくすることができるが、相対的に脱金属活性は低下してしまう。

従来、上記のようなバイモーダル型触媒として、特公昭60-49135号(ローヌ・プーラン・アンデュストリ)及び特開平6-88081号(テキサコ・デベロップメント・コーポレーション)が知られている。しかしながら、本発明との関係において、前者は球状担体を開示しているが、触媒が脱金属反応に用いられることは何ら言及していない。後者の文献は、全細孔容積が $0.5 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ の担体を教示しているが、触媒の金属堆積容量は高くない。

すなわち、従来、脱金属活性と金属堆積容量の両方が高い水素化精製触媒は存在していなかった。

#### 発明の開示

本発明の目的は、脱金属活性と金属堆積容量がともに高い水素化精製触媒及びその製造方法を提供することである。

本発明の第1の態様に従えば、耐火性多孔質担体に水素化活性金属成分を担持した水素化精製用触媒において、

窒素吸着法により測定した中央細孔直径が $8 \sim 20 \text{ nm}$ であり；

窒素吸着法により測定した細孔容積が $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり；且つ

水銀圧入法により測定した $50 \text{ nm}$ 以上の細孔直径を有する細孔の細孔容積が $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする水素化精製用触媒が提供される。

本発明の水素化精製用触媒は、中央細孔直径と、窒素吸着法により測定した細孔(概ね $60 \text{ nm}$ 以下の細孔直径を有する細孔)の細孔容積と、水銀圧入法により測定した細孔であって $50 \text{ nm}$ を超える細孔直径を有する細孔の細孔容積とを前記規定範囲の値とすることにより、水素化精製、特に、水素化脱金属において、脱金属活性及び金属堆積容量をいずれも高くすることができ、それゆえ、長期間に渡って高い金属分除去率を維持することができる。例えば、本発明の水素化精製用触媒は、後に定義した条件の下で $100 \text{ g}$ の新触媒に対して $70 \text{ g}$ 以

上の有効メタル堆積量を示すことが分かった。本発明の触媒は、重質油の脱金属または脱アスファルテンに特に好適に用いられる。

本発明の水素化精製触媒は、一層良好な脱金属活性を有するためには、水銀圧入法により測定して  $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上の細孔容積を有するのが好ましい。また、水素化精製触媒は、十分な機械的強度が得られるという理由から、水銀圧入法により測定して  $1000 \text{ nm}$  以上の細孔直径を有する細孔の細孔容積が  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下であることが望ましい。また、本発明の触媒は、脱金属活性が高いのでかさ密度を  $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下にすることができる。これにより、触媒が充填された反応器の荷重を減らすことができ、差圧が多少高くても反応器の耐久性を向上させ得る。

本発明の水素化精製触媒は、水素化活性金属成分として、モリブデンを 2～6 重量%含み得、ニッケルまたはコバルトを 0.5～2 重量%含み得る。さらに、水素化精製触媒はリンまたはホウ素を 0.5～1.5 重量%含み得る。

本発明の第 2 の態様に従えば、水素化活性金属を含む水素化精製用触媒の製造方法であって： $\gamma$ -アルミナを主成分とし、細孔容積が  $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であり、平均粒子直径が  $10 \sim 200 \mu\text{m}$  である多孔性の原料粉体を混練して混練物を調製すること；上記混練物を成形及び焼成すること；及び、活性金属成分を混練物または焼成後の混練物に担持させることを含む水素化精製用触媒の製造方法が提供される。本発明の方法では、主成分として  $\gamma$ -アルミナ粉体を用い、且つ上記規定の細孔容積及び平均粒子径を有する多孔性の粉体を原料として用いているために、脱金属活性と金属堆積容量がともに高い水素化精製触媒及びそれに用いられる触媒担体を容易に且つ低コストで製造することができる。

本書において、「 $\gamma$ -アルミナを主成分とする」とは、原料粉体の 70 重量%以上が  $\gamma$ -アルミナであることを意味し、残部は、例えば、擬ペーマイトなどのペーマイトにし得る。触媒の脱金属活性と金属堆積容量を一層良好にするには、

原料粉体の90重量%以上、特に、95重量%以上が $\gamma$ -アルミナであることが好ましい。さらに、望ましくは、原料粉体のほぼ100%が $\gamma$ -アルミナ粉体である。また、本書において、用語「 $\gamma$ -アルミナ」とは、波長0.154nmのX線回析において、 $2\theta = 46^\circ$  及び  $67^\circ$  にピークを有する遷移アルミナである。 $\gamma$ -アルミナ粉体は、ペーナイト粉体を焼成することによって調製するのが好適である。本明細書でペーナイト粉体とは、ペーナイトまたは擬ペーナイトの粉体を意味する。なお、擬ペーナイトは、結晶内に余分の水分子を持つ $\alpha$ -アルミナ水和物であり、 $Al_2O_3 \cdot XH_2O$ で表され、Xは1以上2未満である。

本発明の水素化精製触媒の製造方法において、成形コスト及び触媒担体の高空隙率という観点から、例えば、成形器を用いた押出成形により成形するのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例及び比較例で製造した触媒の特性を示す表（表1-A）である。

図2は、実施例及び比較例で製造した触媒の性能を示す表（表1-B）である。

図3は、実施例及び比較例で調製した触媒の金属堆積量の増加に伴う脱金属率の変化を示すグラフである。

図4は、実施例及び比較例で調整した触媒の金属堆積量の増加に伴う脱アスファルテン率の変化を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の水素化精製触媒及びその製造方法を具体的に説明する。

##### i) 触媒の中央細孔直径、細孔容積及び比表面積

本発明の水素化精製触媒において、窒素吸着法により測定された細孔、例えば、1.8~60nmの細孔直径を有する細孔の中央細孔直径は、8nm以上、例えば、8~20nm、好ましくは8~15nm、特に好ましくは8~13nmである。水素化精製触媒において、窒素吸着法により測定された細孔、例えば、1.

8～60 nmの細孔直径を有する細孔の細孔容積は、 $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.56 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.56 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、一層特に好ましくは $0.62 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。本発明の触媒の比表面積は、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $170 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $180 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ である。上記中央細孔直径、細孔容積及び比表面積は、窒素吸着法により測定される。中央細孔直径は、窒素ガスの脱離過程における相対圧0.967の条件で得られる窒素ガスの吸着量を液体として換算した体積の値を細孔容積(V)とし、B J H法によって算出された細孔容積と細孔直径の関係から、細孔直径の大きい側からの累積細孔容積が細孔容積Vの半分( $V/2$ )となる細孔直径として測定することができる。窒素吸着法により細孔直径約2～60 nmの細孔分布を測定することができる。なお、B J H法は、Journal of The American Chemical Society, vol.73, p.373～(1951)に開示されている。

本発明の水素化精製触媒において、水銀圧入法により測定した細孔の細孔容積は、 $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.87 \sim 1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.88 \sim 1.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。また、水銀圧入法により測定した細孔の内、1000 nm以上の細孔直径を有する細孔の細孔容積は、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。なお、水銀圧入法による測定は、水銀の接触角度 $140^\circ$ 、表面張力 $480 \text{ dyne/cm}$ とし、 $2 \sim 4225 \text{ kg/cm}^2$  ( $30.4 \sim 60000 \text{ psia}$ )の範囲で行った。

本発明において、細孔容積の測定に窒素吸着法と水銀圧入法を用いたのは、当業界で知られたように、前者の方法は細孔壁に吸着した窒素量を測定しているために約60 nm以下の比較的小さい細孔直径の細孔の細孔容積しか測定することができず、一方、後者では、細孔に充填された水銀の容量を測定するために数nm以上の広範囲の細孔直径を有する細孔を測定することができるからである。

#### ii) 触媒のかさ密度

本発明による触媒のかさ密度は、 $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、特に $0.40 \sim$

$0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、さらには $0.42 \sim 0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$ が好ましい。これを超えた場合には、脱金属性能が相対的に低下する。本発明の触媒を得るために用いられる触媒用担体のかさ密度は、 $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、特に、 $0.35 \sim 0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ が好ましい。かさ密度は、目盛りのついた $100 \text{ cm}^3$ のシリンドーに触媒又は担体を充填し、100回振動を与えた後の見かけ上の体積から求めることができる。

### iii) 耐火性多孔質担体

本発明による触媒の好ましい担体は、 $\gamma$ -アルミナを主成分とし、細孔容積が $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、平均粒子直径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である多孔性の原料粉体を混練して混練物を調製し、この混練物を成形・焼成して製造することができる。この $\gamma$ -アルミナは、触媒重量に対し70%以上、特に80%以上含有されていることが好ましい。この触媒は、 $\gamma$ -アルミナ以外にシリカ-アルミナ、ゼオライト、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシアまたはその他の複合酸化物を含んでもよい。 $\gamma$ -アルミナを主成分として用いるのは、得られる触媒担体が $\gamma$ -アルミナであれば高活性となるからである。

担体の製造に用いられる多孔性の原料粉体は、 $\gamma$ -アルミナを主成分とし、細孔容積が $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、特に $0.9 \sim 1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均粒子直径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、さらには $30 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、ここでいう細孔容積の値は、窒素ガスの脱離過程における相対圧0.967の条件で得られる窒素ガスの吸着量を液体として換算した体積の値として測定できる。また、ここでいう平均粒子直径とは、湿式のレーザー光散乱法で測定される粒度分布のメジアン直径として測定できる。

細孔容積が $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満または平均粒子直径 $10 \mu\text{m}$ 未満の原料粉体を用いると、混練物の可塑性が悪く、これを成形すると成形体の構造に欠陥が生じ、触媒の摩耗強度が低くなる。このような触媒を反応器に充填すると、充填の際に粉が生成し、触媒の空隙を埋めて、差圧増大の原因となる。平均粒子直径



が200  $\mu\text{m}$ を越える原料粉体を用いると、触媒の破壊強度が小さくなり、反応器に充填後、触媒自体の荷重により破壊してしまう。

この原料粉体には、シリカ-アルミナ、ゼオライト、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシアまたはその他の複合酸化物を含むことができるが、原料粉体の内、担体の重量に対し、70%以上、特に80%以上を $\gamma$ -アルミナとすることが好ましい。細孔直径2～60 nmの細孔分布における中央細孔直径が8～15 nmであり、比表面積が230～330  $\text{m}^2/\text{g}$ であることが、高い触媒活性を得るために好ましい。原料粉体の主成分となる $\gamma$ -アルミナは、擬ペーマイト粉体を450～650℃で焼成したものであることが好ましい。

#### iv) 混練

混練は、一般に触媒調製に用いられている混練機により行うことができる。上述の原料粉体に水を加えて投入し、攪拌羽根で混合する方法が好適に用いられる。通常、混練の際には水を加えるが、加える液体としては、アルコールやケトンでもよい。また、硝酸、酢酸、蟻酸などの酸やアンモニアなどの塩基、有機化合物、界面活性剤、活性成分等を加えて混練してもよく、特に、水溶性セルロースエーテルなどの有機化合物からなるバインダー成分を原料粉体に対して0.2～5重量%加えることが好ましい。混練時間及び混練温度は、適宜選択できるが、混練物を直径33 mm、高さ40 mmの円柱状の試験体にし、重さ1192 gの円盤（直径120 mm、高さ7.5 mm）を試験体の底面から186 mmの高さから落下させ（Pfefferkornの可塑性試験機；セラミックスの製造プロセス—粉末調整と成形—、窯業協会編集委員会講座小委員会編、社団法人窯業協会、1984）、変形した試験体の高さ（以下、PF値という）が、15 mmから25 mmとなるまで混練することが好ましい。

#### v) 成形・焼成

成形は、プランジャー式押出機、スクリー式押出機などの装置を用いて、容易にペレット状、ハニカム状などの形状とすることができる。本発明においては、

プランジャー式押出機が好適である。通常、0.5～6 mm径、特には、0.5～5 mm径の円柱状、中空円筒状、断面が三葉または四葉の柱状などの形状の成形体を用いられる。成形した後、常温～150℃で、特には100～140℃で乾燥した後、350～900℃で0.5時間以上、特には500～850℃で0.5～5時間焼成することが好ましい。

#### vi) 水素化活性金属成分

水素化活性金属成分としては、第6族、第8族、第9族及び第10族元素を、特には、モリブデン、タングステン、ニッケル、コバルトの中から1種、あるいは2種以上組み合わせて用いることが好適である。これらの元素は、触媒中に金属、酸化物あるいは硫化物状態で含有させることが好ましい。これらの元素の含有量は、金属重量の合計として触媒全体中に0.1重量%～20重量%の範囲が好ましく、特には、1重量%～10重量%の範囲が好ましい。

水素化活性金属成分を触媒中に含有させる方法としては、担持法、練り込み法などを用いることができる。少なくとも1種類の水素化活性金属成分を練り込み法により含有させることで、脱金属活性を高めることができる。練り込み法としては、水素化活性金属成分を予め原料粉体に含ませておいてもよいし、原料粉体とともに混練して練り込んでもよい。

また、水素化活性金属成分を触媒担体に担持してもよく、担持する方法としては、通常用いられる含浸法、例えば、pore-filling法、加熱含浸法、真空含浸法等、浸漬法等の公知の手法を用いることができる。金属成分を担持した後、80～200℃の温度で10分～24時間乾燥し、400～600℃、特には、450～550℃の温度で15分～10時間焼成することが好ましい。

#### vii) 他の活性成分

本発明の触媒には、リンおよび／またはホウ素の酸化物を触媒中に元素重量として0.1重量%～20重量%、特には、0.2重量%～5重量%、一層特には

0.5重量%～1.5重量%加えることが好ましく、これにより、脱金属活性が向上する。

#### viii) 水素化精製の対象物

本発明の触媒は、沸点が350℃以上の留分を含む重質油、すなわち、原油、タールサンド、シェールオイルあるいは石炭液化油等を常圧蒸留または減圧蒸留することにより得られる各種の重質留分や残渣油、あるいはこれらの分解、異性化、改質、溶剤抽出等の処理を行った重質油に、好ましく用いられるが、特に、減圧残渣油、常圧残渣油など金属分を多く含む、具体的には、ニッケルまたはバナジウムなどを金属重量として45重量ppm以上、特に、50重量ppm以上、さらには60重量ppm以上含む重質油の処理に好適である。また、アスファルテン分を3%以上含む重質油の処理に好適である。なお、代表的なアスファルテン分の測定は、アメリカ鉱山局法 (Anal. Chem., Vol. 20, p460-, (1968)) により規定されている。

#### ix) 水素化精製条件

本発明の触媒を用いて重質油を水素化精製する場合の好ましい条件は、反応温度300～450℃、水素分圧30～250kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度0.1～1.0hr<sup>-1</sup>、水素対重質油の比100～4000L/L、より好ましくは、反応温度350～420℃、水素分圧80～200kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度0.15～1.0hr<sup>-1</sup>、水素対重質油の比500～1000L/Lである。

以下、本発明の水素化精製触媒の製造方法及び触媒を用いた原油の脱金属活性試験について実施例及び比較例を用いて具体的に説明する。

#### (1) 触媒の調製

##### 実施例1

##### 〔触媒3056の調製〕

市販の擬ベーマイトからなる粉体Aを600℃で焼成し、γ-アルミナからな

る粉体Gを作製した。この粉体Gの物性は、平均粒子直径が $101\mu\text{m}$ 、比表面積が $268\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.01\text{cm}^3/\text{g}$ 、中央細孔直径が $12\text{nm}$ であった。ここに示した細孔特性は、Micromeritics社製ASAP2400型測定機を用いて測定した。平均粒子直径は、日機装(株)MICROTRAC粒度分析計を用い、湿式法で測定した。この分析計は、試料を水中に分散させ、レーザー光を照射し、その前方散乱光により粒度分析を行う。

次いで、得られた粉体G $1500\text{g}$ に、イオン交換水 $2058\text{g}$ 、水溶性セルロースエーテル $15\text{g}$ を加えて混練を行った。スクリー式押し出し成形機を用いて、混練物を直径 $1.6\text{mm}$ の円形開口から押し出し、円柱状の成形物とした。この成形物を、乾燥機を用いて $130^\circ\text{C}$ で $15$ 時間乾燥させた後、空気の気流下で $800^\circ\text{C}$ で $1$ 時間焼成を行い、担体とした。

この担体に、モリブデン酸アンモニウム水溶液からなる担持液をスプレー法で含浸し、 $130^\circ\text{C}$ で $20$ 時間乾燥した後、硝酸ニッケル水溶液からなる担持液を再度スプレー法で含浸し、 $130^\circ\text{C}$ で $20$ 時間乾燥し、空気の気流下で $450^\circ\text{C}$ で $25$ 分間焼成を行い、モリブデンを $3.0$ 重量%、ニッケルを $1.0$ 重量%含有する触媒3056を調製した。

## 実施例2

### 〔触媒3066の調製〕

実施例1で調製した粉体G $1500\text{g}$ に、イオン交換水 $2177\text{g}$ 、水溶性セルロースエーテル $15\text{g}$ を加えて混練を行った。PF値が $20\text{mm}$ になるまで混練した。次いで、プランジャー式押し出し成形機を用いて成形し、実施例1と同様の条件で焼成して担体とした。得られた担体に、モリブデン酸アンモニウム、硝酸ニッケル及びリン酸の水溶液からなる担持液をスプレー法で含浸し、 $130^\circ\text{C}$ で $20$ 時間乾燥し、空気の気流下で $450^\circ\text{C}$ で $25$ 分間焼成を行い、モリブデンを $3.0$ 重量%、ニッケルを $1.0$ 重量%、リンを $0.6$ 重量%含有する触媒3066を調製した。

### 実施例 3

#### 〔触媒 3 0 7 0 の調製〕

実施例 1 と同様にして調製した担体に、モリブデン酸アンモニウム及びホウ酸の水溶液からなる担持液をスプレー法で含浸し、130℃で20時間乾燥した後、硝酸ニッケル水溶液からなる担持液を再度スプレー法で含浸し、130℃で20時間乾燥し、空気の気流下で450℃で25分間焼成を行い、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%、ホウ素を1.0重量%含有する触媒 3 0 7 0 を調製した。

### 実施例 4

#### 〔触媒 3 0 5 7 の調製〕

粉体 G 1 5 0 0 g に、モリブデン酸アンモニウム水溶液 2 0 6 2 g、水溶性セルロースエーテル 7 g を加えて混練を行った。スクリー式押し出し成形機を用いて、混練物を直径 1.6 mm の円形開口から押し出し、円柱状の成形物とした。この成形物を、乾燥機を用いて 130℃で15時間乾燥させた後、空気の気流下で600℃で1時間焼成を行い、担体とした。

この担体に、硝酸ニッケル水溶液からなる担持液をスプレー法で含浸し、130℃で20時間乾燥した後、空気の気流下で450℃で25分間焼成を行い、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒 3 0 5 7 を調製した。

### 実施例 5

#### 〔触媒 3 0 5 8 の調製〕

乾燥後の成形物を空気の気流下で800℃で1時間焼成を行って担体とした以外は、実施例 4 と同様にして触媒を調製し、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒 3 0 5 8 を得た。

## 実施例 6

### 〔触媒 3 0 0 9 の調製〕

市販の擬ベーマイトからなる粉体 B を 6 0 0 °C で焼成し、 $\gamma$ -アルミナからなる粉体 H を作製した。この粉体 H の物性は、平均粒子直径が 1-2  $\mu\text{m}$ 、比表面積が 236  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.82  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、中央細孔直径が 12 nm であった。粉体 H 1137 g 及び擬ベーマイトからなる粉体 E 363 g に、イオン交換水 1627 g を加えて混練を行った。スクリー式押し出し成形機を用いて、混練物を直径 1.6 mm の円形開口から押し出し、円柱状の成形物とした。この成形物を、乾燥機を用いて 130 °C で 15 時間乾燥させた後、空気の気流下で 600 °C で 1 時間焼成を行い、担体とした。

この担体を用いて、実施例 1 と同様にして触媒を調製し、モリブデンを 3.0 重量%、ニッケルを 1.0 重量%含有する触媒 3 0 0 9 を得た。

## 実施例 7

### 〔触媒 3 0 3 2 の調製〕

乾燥後の成形物を空気の気流下で 800 °C で 1 時間焼成を行った以外は、実施例 6 と同様にして担体を調製した。得られた担体を用いて、実施例 2（触媒 3 0 6 6）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを 3.0 重量%、ニッケルを 1.0 重量%、リンを 1.0 重量%含有する触媒 3 0 3 2 を得た。

## 実施例 8

### 〔触媒 3 0 7 6 の調製〕

P F 値が 19 mm となるまで混練した混練物を直径 1.3 mm の円形開口から押し出した以外は、実施例 2（触媒 3 0 6 6）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを 3.0 重量%、ニッケルを 1.0 重量%、リンを 0.6 重量%含有する触媒 3 0 7 6 を得た。

## 実施例 9

## 〔触媒 3087 の調製〕

P F 値が 16 mm となるまで混練した混練物を直径 1.7 mm の四葉状開口から押し出した以外は、実施例 2（触媒 3066）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを 3.0 重量%、ニッケルを 1.0 重量%、リンを 0.6 重量%、それぞれ含有する触媒 3087 を得た。

## 比較例 1

## 〔触媒 3043 の調製〕

市販の擬ベーマイトからなる粉体 C を 600℃ で焼成し、 $\gamma$ -アルミナからなる粉体 I を調製した。この粉体 I の物性は、平均粒子直径が 17  $\mu\text{m}$ 、比表面積が 256  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.70  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、中央細孔直径が 10 nm であった。

粉体 I を用いて、空気の気流下で 600℃ で 1 時間焼成して担体とした以外は、実施例 1（触媒 3056）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを 3.0 重量%、ニッケルを 1.0 重量% 含有する触媒 3043 を得た。

## 比較例 2

## 〔触媒 3010 の調製〕

実施例 6 で用いた粉体 H 805 g 及び粉体 E 695 g に対して、イオン交換水 1589 g を加えて混練を行った。次いで、実施例 6（触媒 3009）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを 3.0 重量%、ニッケルを 1.0 重量% 含有する触媒 3010 を得た。

## 比較例 3

## 〔触媒 3093 の調製〕

粉体 G 1500 g に、イオン交換水 2068 g、水溶性セルロースエーテル 15 g を加え、P F 値が 25 mm になるまで混練した。次いで、実施例 2（触媒 3066）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを 3.0 重量%、ニッケルを 1.

0重量%、リンを0.6重量%含有する触媒3093を得た。

#### 比較例 4

##### 〔触媒3041の調製〕

1456gの粉体I及び市販の擬ペーナイトからなる粉体F44gに、イオン交換水431g、硝酸水溶液1000g、ポリビニルアルコール水溶液255gを加えて混練を行った。次いで、比較例1（触媒3043）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒3041を得た。

#### 比較例 5

##### 〔触媒3021の調製〕

市販の擬ペーナイトからなる粉体Dを600°Cで焼成し、 $\gamma$ -アルミナからなる粉体Jを調製した。この粉体Jの物性は、平均粒子直径が66 $\mu$ m、比表面積が299m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.92cm<sup>3</sup>/g、中央細孔直径が11nmであった。

粉体J1500gに、イオン交換水854g、硝酸水溶液752gを加えて混練を行った。次いで、プランジャー式押し出し成形機を用いて成形する以外は、比較例1（触媒3043）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒3021を得た。

#### 比較例 6

##### 〔触媒3023の調製〕

粉体J1162g及び粉体E338gに、イオン交換水1381gを加えて混練を行った。次いで、比較例1（触媒3043）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒3023を得た。

#### 比較例 7



## 〔触媒 3 0 2 5 の調製〕

粉体 J 1 5 0 0 g に、イオン交換水 7 9 2 g 及び硝酸水溶液 7 5 3 g を加えて混練を行った。次いで、プランジャー式押し出し成形機を用いて成形する以外は、実施例 1（触媒 3 0 5 6）と同様にして触媒を調製して、モリブデンを 6. 0 重量%、ニッケルを 1. 5 重量%含有する触媒 3 0 2 5 を得た。

## 比較例 8

## 〔触媒 H O P 6 0 6 〕

市販されているバイモーダル触媒 H O P 6 0 6（オリエントキャタリスト製）を用いた。

## 比較例 9

## 〔触媒 3 0 6 9 の調製〕

粉体 I を粉体 G の代わりに用いた以外は、実施例 2（触媒 3 0 6 6）と同様にして触媒を調製し、モリブデンを 3. 0 重量%、ニッケルを 1. 0 重量%、リンを 0. 6 重量%それぞれ含有する触媒 3 0 6 9 を得た。

## （ 2 ）触媒の物性評価

上記実施例及び比較例で製造した触媒の比表面積、細孔容積及び中央細孔直径を、それぞれ、前述の窒素吸着法で測定した。測定結果を図 1 の表 1-A に示す。また、それらの触媒の細孔容積を、前述の水銀圧入法を用いて測定した。水銀圧入法を用いて 5 0 n m 以上の細孔直径の細孔の細孔容積及び 1 0 0 0 n m 以上の細孔直径の細孔の細孔容積についても測定した。それらの水銀圧入法による細孔容積の測定結果を、図 2 に示した表 1-B に示す。

なお、表 1-A には、前述した触媒形状及び寸法、担持した活性成分及び担体重量に対する  $\gamma$ -アルミナの重量比についても合わせて示した。また、触媒のかさ密度の測定結果について、表 1-B 中に示した。かさ密度の測定は、内径 2 8 m m、測定容器 1 0 0 c m<sup>3</sup> のシリンダーを有する測定装置（SEISIN TAPDENSER

KYT-3000) を用いて測定した。さらに、表 1-B には、成形時に用いた押し出し機の種類を、S (スクリー式押し出し機) または P (プランジャー式押し出し機) により示した。

表 1-A 及び 1-B の結果より、実施例 1～9 の触媒では、窒素吸着法による細孔容積は  $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であり、中央細孔直径が  $8.2 \text{ nm}$  以上であり、水銀圧入法による細孔容積は  $0.88 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であり、水銀圧入法により測定した  $50 \text{ nm}$  以上の細孔直径の細孔の細孔容積は  $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であることがわかる。

### (3) 触媒の脱メタル活性の評価

上記実施例及び比較例で製造した触媒の脱金属活性を評価するために、下記表 2 に示した性状のボスカン原油とラタウィ残渣油を原料油として用い、下記表 3 の運転条件で水素化脱金属反応を行った。

なお、ラタウィ残渣油は、ラタウィ原油の常圧残渣油 50% と減圧残渣油 50% の混合油である。

表 2

ボスカン原油の特性	ラタウィ残渣油の特性
密度：0.998 g/cm <sup>3</sup>	1.03 g/cm <sup>3</sup>
硫黄分：4.98 重量%	5.71 重量%
バナジウム分：1197 重量ppm	136 重量ppm
ニッケル分：119 重量ppm	51 重量ppm
アスファルテン分：10.6 重量%	11.8 重量%

表 3

## 水素化脱金属反応の運転条件

触媒充填量：100 cm <sup>3</sup>
触媒反応器：直径2.5 cm、長さ100 cm
硫化方法：軽油に二硫化炭素1重量%を溶解
H <sub>2</sub> 純度：99.9%以上
H <sub>2</sub> 圧力：140 kgf/cm <sup>2</sup>
液空間速度：1.0 hr <sup>-1</sup>
水素／油比：670 L/L

硫化処理した各触媒を用いて、表3に示した触媒反応条件下で反応温度380℃から385℃、390℃に昇温して、ラタウィ残渣油を原油油として水素化精製反応を行って精製油のバナジウム及びニッケル濃度を測定した。測定されたバナジウム及びニッケル濃度から390℃の1次脱金属反応速度定数を求めて初期脱金属活性として、それらの値を表1-Bに示した。

実施例2, 6, 7, 8, 9及び比較例3, 7, 8で得られた触媒については、原料油をボスカン原油に切り替えて反応温度390℃で水素化精製を継続することにより触媒上のバナジウム及びニッケル金属堆積量の増加及び脱金属率の変化を求めた。その結果を、図3に示した。図3中、縦軸は脱金属率を示し、横軸は新触媒100gに堆積した金属量(g)を示す。

図3からわかるように、使用初期の脱金属率は、HOP606を除く触媒ではほぼ同じであるが、金属堆積量が増えると、触媒3025(比較例7)3093

(比較例 3) は急速に脱金属率が低下して、触媒活性を失ってゆく。これに対して、実施例の触媒は金属堆積量が増えても比較的高い脱金属活性を維持していることがわかる。

脱金属堆積量の値を評価する基準として、以下のようにして有効金属堆積量を定義した。有効金属堆積量は、バナジウム及びニッケル含有量が非常に多いボスカン原油を、反応温度  $390^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力  $140\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、液空間速度  $1.0\text{ hr}^{-1}$ 、水素オイル比  $670\text{ NL/NL}$  の条件で反応を行い、脱メタル率が  $50\%$  まで低下した時点までに、充填時の触媒重量  $100\text{ g}$  に対して、触媒上に蓄積したバナジウム及びニッケルを合計した重量で定義する。触媒上に蓄積したバナジウム及びニッケルの重量は、原料油と精製油のバナジウム及びニッケルの濃度差を経時的に積算することによって求められる。実施例 2, 6, 7, 8, 9 及び比較例 3, 7, 8 で得られた触媒についての有効金属堆積量の値を、図 3 及び表 1 - B に示した。有効金属堆積量の値から触媒の寿命を評価することができる。すなわち、実施例に従う触媒は比較例の触媒に比べて、バナジウム及びニッケルが触媒細孔に堆積しても良好な脱金属活性を長期間に渡って維持することができる。

なお、表 1 - B には、初期脱金属活性と有効金属堆積量の観点から総合評価を示した。評価において、○は両者が高い値を示していることを意味し、×はいずれかが、低い値を示していることを意味する。

以上のことより、本発明に従う水素化精製触媒は、脱金属活性及び有効金属堆積量のいずれもが従来の水素化精製触媒に比べて優れていることがわかる。

実施例 6 及び比較例 8 については、ボスカン原油を用い、金属堆積量の増加と脱金属率の変化を求める途中で原料油を一時的にラタウィ残渣油に交換して、脱アスファルテン率の変化を求めた。その結果を、図 4 に示した。図 4 中、縦軸は脱アスファルテン率を示し、横軸は新触媒  $100\text{ g}$  に堆積した金属量 (g) を示す。

図4から分かるように、実施例の触媒は、金属堆積量が増えても高い脱アスファルテン率を維持していることがわかる。

#### (4) 触媒の摩耗率の評価

実施例2、比較例3及び9の触媒の摩耗率を、標準試験法(ASTM D4058-92)により求めた。その結果を表1-Bに示した。細孔容積が $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の粉体を用いた触媒は、摩耗率が低く、水素化精製反応器の差圧上昇などを生じないことがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の水素化精製触媒は、脱金属活性が高く、有効金属堆積量が多いために、減圧残渣油、常圧残渣油などニッケルまたはバナジウムなどの金属分を多く含む重質油の脱金属処理に好適である。また、アスファルテン分を3%以上含む重質油の処理にも好適である。また、本発明の水素化精製触媒の製造方法を用いることにより、脱金属活性及び有効金属堆積量に優れた水素化精製触媒を容易に且つ低コストで製造することができる。

## 請求の範囲

1. 耐火性多孔質担体に水素化活性金属成分を担持した水素化精製用触媒において、  
窒素吸着法により測定した中央細孔直径が $8 \sim 20 \text{ nm}$ であり；  
窒素吸着法により測定した細孔容積が $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり；且つ  
水銀圧入法により測定した $50 \text{ nm}$ 以上の細孔直径を有する細孔の細孔容積が $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする水素化精製用触媒。
2. 水銀圧入法により測定した細孔容積が $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製用触媒。
3. 重質油の脱金属または脱アスファルテンに用いられることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製用触媒。
4. 水銀圧入法により測定した $1000 \text{ nm}$ 以上の細孔直径を有する細孔の細孔容積が $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製用触媒。
5. かさ密度が、 $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製用触媒。
6. 上記水素化活性金属成分として、モリブデンを $2 \sim 6$ 重量%、ニッケルまたはコバルトを $0.5 \sim 2$ 重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の水素化精製用触媒。
7. リンまたはホウ素を $0.5 \sim 1.5$ 重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の水素化精製用触媒。

8. 押出成形により成形されたことを特徴とする請求項1に記載の水素化精製用触媒。

9. 100gの新触媒に対して70g以上の有効メタル堆積量を有することを特徴とする請求項1に記載の水素化精製用触媒。

10. ニッケルまたはバナジウムを金属重量として45重量ppm以上含む重質油の脱金属処理に用いられる請求項1に記載の水素化精製用触媒。

11. アスファルテン分を3%以上含む重質油の脱アスファルテン処理に用いられる請求項1に記載の水素化精製用触媒。

12. 水素化活性金属を含む水素化精製用触媒の製造方法であって：

γ-アルミナを主成分とし、細孔容積が $0.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、平均粒子直径が $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ である多孔性の原料粉体を混練して混練物を調製すること；

上記混練物を成形及び焼成すること；及び

活性金属成分を混練物または焼成後の混練物に担持させることを含む水素化精製用触媒の製造方法。

13. 上記γ-アルミナが、ペーナイト粉体を焼成することによって得られたγ-アルミナであることを特徴とする請求項12に記載の水素化精製用触媒の製造方法。

14. 押出し成形により上記成形が行われることを特徴とする請求項13に記載の水素化精製用触媒の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Fig. 1

表1-A

実 施 例										比 較 例								
例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
触媒No.	3056	3066	3070	3057	3058	3009	3032	3076	3087	3043	3010	3093	3041	3021	3023	3025	HOP 606	3069
形状	円柱	円柱	円柱	円柱	円柱	円柱	円柱	円柱	四葉	円柱	円柱	円柱	円柱	円柱	円柱	円柱	円柱	円柱
直径 (mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.5
モリブデン (重量%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	6.0	3.0	3.0
ニッケル (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0
リン (重量%)	0	0.6	0	0	0	0	1.0	0.6	0.6	0	0	0.6	0	0	0	0	0	0.6
ホウ素 (重量%)	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
原料 $\gamma$ アルミナ/ 担体(重量%)	100	100	100	100	100	80	100	100	100	100	60	100	100	100	100	100	—	100
比表面積[窒 素吸着法] ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	202	187	191	276	213	258	210	189	186	272	256	183	289	293	275	249	252	176
細孔容積[窒 素吸着法] ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.63	0.69	0.59	0.71	0.68	0.62	0.62	0.73	0.71	0.54	0.65	0.69	0.67	0.71	0.65	0.66	0.73	0.60
中央細孔直径 [窒素吸着法] (nm)	11.1	13.0	11.0	8.2	10.3	8.2	9.4	12.7	12.4	6.8	8.6	12.2	7.5	7.9	8.0	8.9	9	12.6

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Fig. 2

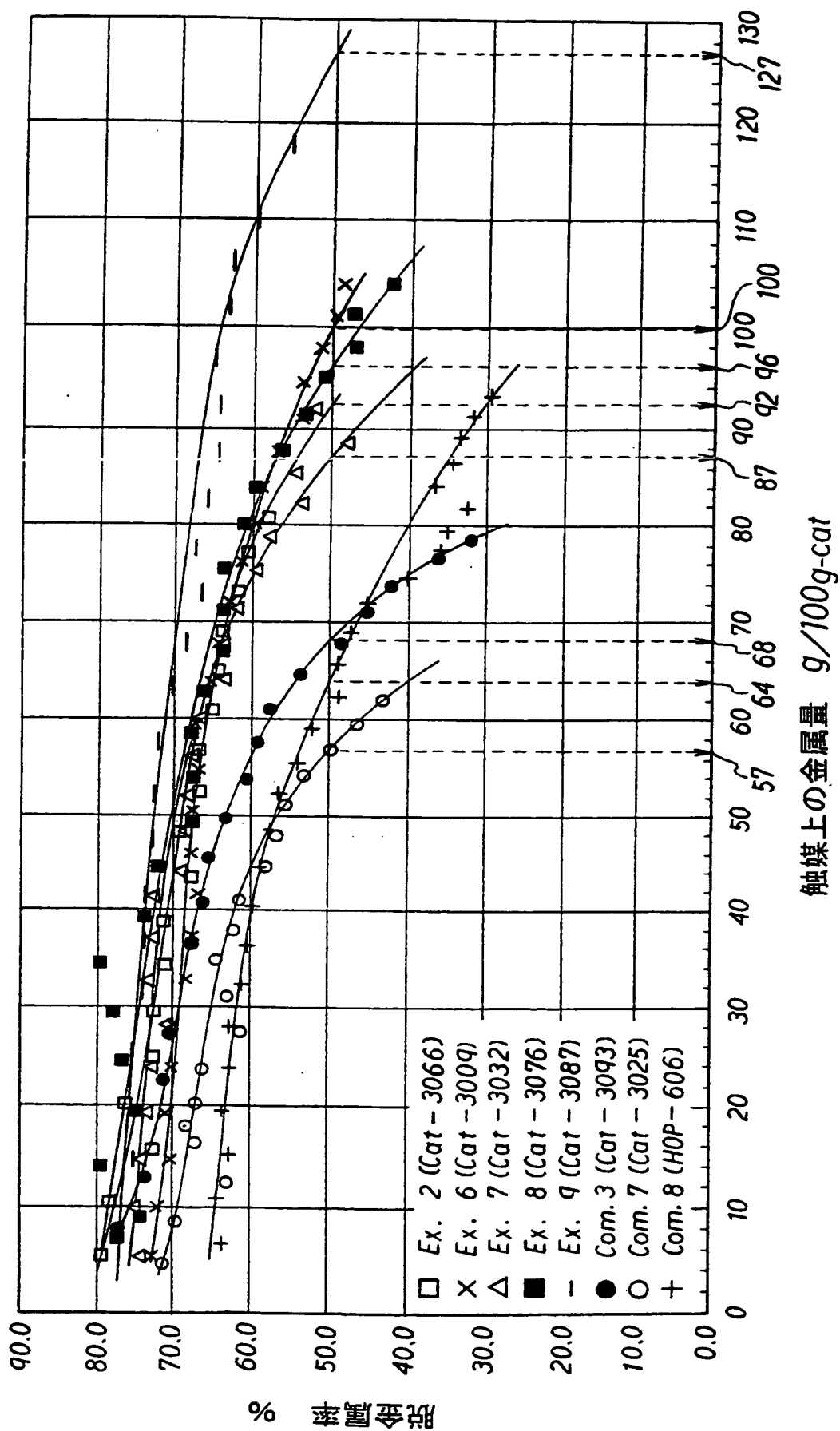
表1-B

実 施 例										比 較 例								
例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
触媒No.	3056	3066	3070	3057	3058	3009	3032	3076	3087	3043	3010	3093	3041	3021	3023	3025	HOP 606	3069
細孔容積〔水 銀圧入法〕 (cm <sup>3</sup> /g)	0.95	1.00	0.89	0.94	0.97	0.94	0.88	1.03	0.97	0.83	0.86	0.90	1.00	0.84	0.83	0.79	0.97	0.91
50nm 以上の 細孔容積〔水 銀圧入法〕 (cm <sup>3</sup> /g)	0.38	0.35	0.34	0.34	0.34	0.34	0.33	0.34	0.34	0.33	0.28	0.29	0.42	0.21	0.17	0.20	0.31	0.36
1000nm 以上 の細孔容積 〔水銀圧入法〕 (cm <sup>3</sup> /g)	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.16	0.15	0.02	0.02	0.08	0.13	0.01	0.24	0.01	0.01	0.00	0.06	0.11
嵩密度 (cm <sup>3</sup> /g)	0.46	0.47	0.50	0.49	0.46	0.49	0.52	0.46	0.43	0.53	0.50	0.48	0.45	0.51	0.56	0.54	0.46	0.51
成形方法	S	P	S	S	S	S	S	P	P	S	S	P	S	P	S	P	—	P
摩耗率(%)	—	0.36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.14	—	—	—	—	—	3.7
摩耗評価	—	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	×
初期脱 金属活性	0.98	1.22	1.30	1.01	1.06	0.97	1.19	1.63	1.09	0.82	0.91	1.04	0.91	0.88	0.76	1.06	0.86	—
評価(初期活性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×	×	×	○	×	—
有効金属堆積 量 (g/100g- 新触媒)	—	92	—	—	—	100	87	96	127	—	—	68	—	—	—	57	64	—
評価(寿命)	—	○	—	—	—	○	○	○	○	—	—	×	—	—	—	×	×	—
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	—

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

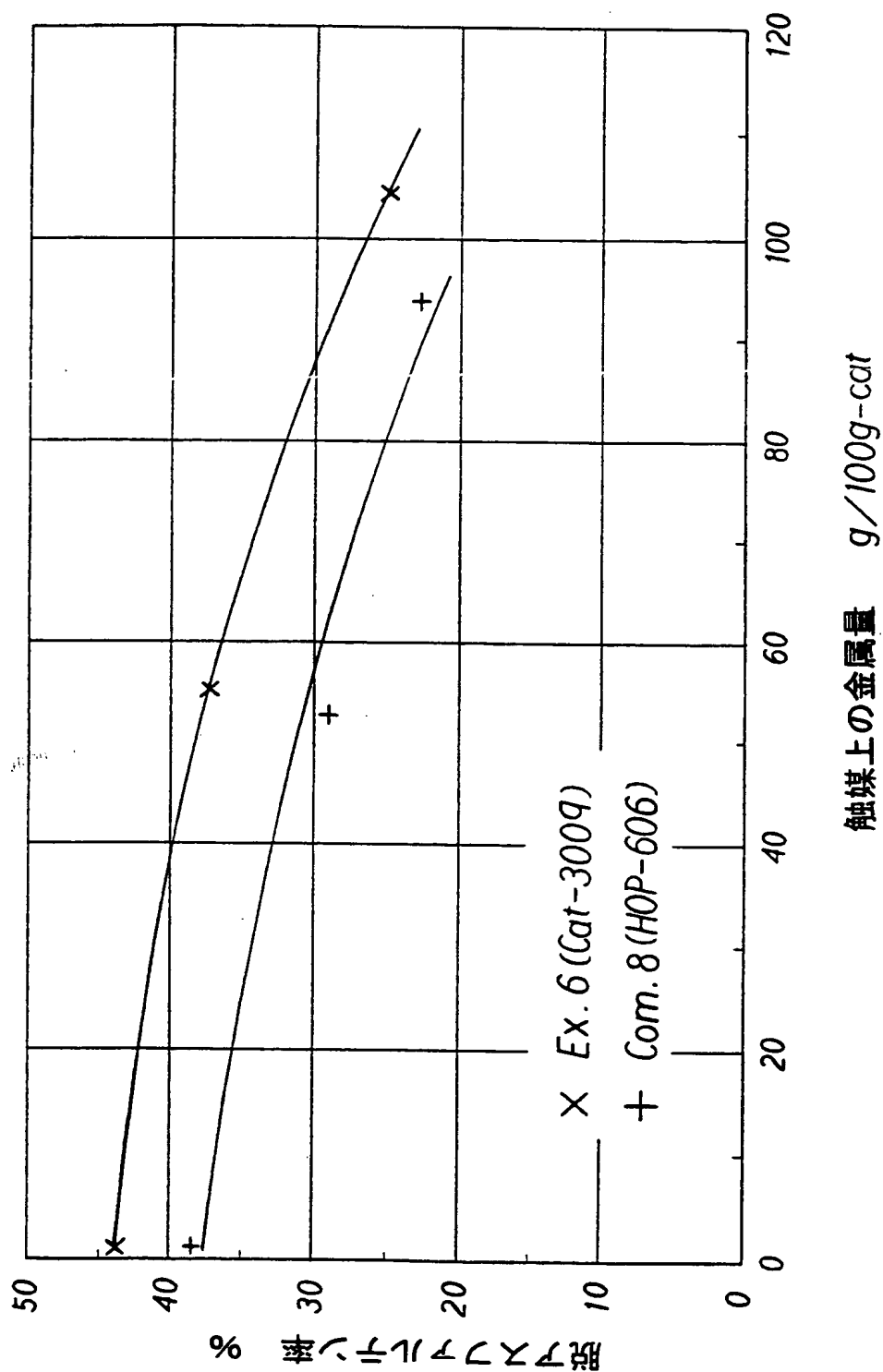
Fig. 3

ボスカン原油による触媒寿命試験



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Fig. 4**  
ラタウィ残渣油 (AR & VR) による触媒寿命試験



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J 35/10, 23/88, 27/188

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74, C07B 61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 6-127931, A (TONEN CORPORATION), 10 May, 1994 (10.05.94), Claims; Par. Nos. 0003, 0012, 0017; Table 1 (Family: none)	1, 6, 8 7 2-5, 9-11
Y A	JP, 9-248460, A (JAPAN ENERGY CORPORATION), 22 September, 1997 (22.09.97), Claims; Par. No. 0023 (Family: none)	7 1-6, 8-11
A	EP, 875287, A2 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY), 04 November, 1998 (04.11.98), Claim 4; Table 1 & JP, 10-296091, A, Claims; Table 1 & US, 5944983, A & CA, 2235983, A	1-11
X	US, 4080313, A (Imperial Chemical Industries Limited), 21 May, 1978 (21.05.78), Claims; examples 2, 3, 4, 6 & JP, 52-82690, A Claims; examples 2, 3, 4, 6 & BE, 849108, A & DE, 2655879, A & FR, 2334413, A & GB, 1561629, A	12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
22 February, 2000 (22.02.00)

Date of mailing of the international search report  
07 March, 2000 (07.03.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06760

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& NL, 7613687, A	

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 35/10, 23/88, 27/188

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74, C07B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 6-127931, A (東燃株式会社) 10.5月. 1994 (10.05.94), 特許請求の範囲, 段落0003, 0012, 0017, 表1 (ファミリーなし)	1, 6, 8 7 2-5, 9-11
Y A	JP, 9-248460, A (株式会社ジャパンエナジー) 22.9月. 1997 (22.09.97), 特許請求の範囲, 段落0023 (ファミリーなし)	7 1-6, 8-11
A	EP, 875287, A2 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 4.11月. 1998 (04.11.98) 請求項4, 表1 & JP, 10-296091, A, 特許請求の範囲, 表1 & US, 5944983, A & CA, 2 235983, A	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.02.00

国際調査報告の発送日

07.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4080313, A (Imperial Chemical Industries Limited) 2 1. 3月. 1978 (21. 03. 78), 特許請求の範囲, 実施例2, 3, 4, 6 & J P, 52-82690, A, 特許請求の範囲, 実施例2, 3, 4, 6 & BE, 84910 8, A & DE, 2655879, A & FR, 2334413, A & GB, 1561629, A & NL, 7613687, A	12-14

02.12.99

JP99/6760

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 21 JAN 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年12月 8日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第348402号

出願人

Applicant(s):

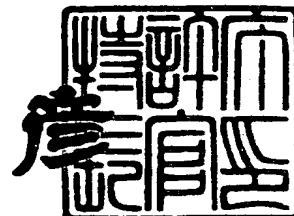
株式会社ジャパンエナジー

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3092889

【書類名】 特許願

【整理番号】 TY101201P4

【提出日】 平成10年12月 8日

---

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C10G 45/06

【発明の名称】 水素化精製用触媒の製造方法

【請求項の数】 1

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャ  
パンエナジー内

    【氏名】 小山 博紀

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャ  
パンエナジー内

    【氏名】 斎藤 徹

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャ  
パンエナジー内

    【氏名】 熊谷 秀晶

【特許出願人】

    【識別番号】 000231109

    【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

    【代表者】 野見山 昭彦

【代理人】

    【識別番号】 100096367

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤吉 一夫

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007928

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9716748

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素化精製用触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\gamma$ -アルミナを主成分とし、細孔容積が  $0.75 \text{ mL/g}$  以上であり、平均粒子直径が  $30 \sim 200 \mu\text{m}$  である多孔性の原料粉体を混練して混練物を作製し、

この混練物を成形・焼成する

ことを特徴とする水素化活性金属成分を含む水素化精製用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

石油留分などの炭化水素の水素化精製に用いられる触媒およびその製造方法に関する。特に重質油、すなわち、原油、タールサンド、シェールオイルあるいは石炭液化油などを常圧蒸留または減圧蒸留することにより得られる各種の重質留分、残渣油などの水素化脱金属に用いられる触媒に関する。

【0002】

【従来技術】

常圧蒸留または減圧蒸留の残渣油などの重質油には、ニッケル、バナジウムなどの金属分が多く含まれている。この金属分は、脱硫、脱窒素、分解などのための水素化精製触媒を被毒し、触媒活性を低下させるため、予め、脱金属を目的とした水素化精製用触媒（以下、脱金属触媒ともいう）で処理を行っている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来、脱金属活性と金属堆積容量（触媒が活性を失うまでに細孔内に堆積可能な金属量）がともに高い脱金属触媒は、提供されていなかった。脱金属触媒として、細孔直径  $60 \text{ nm}$  以下にほとんどの細孔容積を有する触媒を用いた場合、脱金属活性を高めると、触媒外表面に近い細孔、即ち細孔入口近傍に多くの金属が堆積し、細孔入口を閉塞するために金属堆積容量が小さくなってしまう。これに対し、細孔直径  $60 \text{ nm}$  以下に細孔を有するとともに、細孔直径  $60 \text{ nm}$



m以上にも細孔を有する触媒を用いた場合には、金属堆積容量を大きくすることができ、相対的に脱金属活性は低下してしまう。

#### 【0004】

本発明はこのような課題を解決し、脱金属活性と金属堆積容量がともに高い水素化精製触媒を提供することを目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明による水素化活性金属成分を含む水素化精製用触媒の製造方法は、 $\gamma$ -アルミナを主成分とし、細孔容積が $0.75 \text{ mL/g}$ 以上であり、平均粒子直径が $30 \sim 200 \mu\text{m}$ である多孔性の原料粉体を混練して混練物を作製し、この混練物を成形・焼成するものである。

#### 【0006】

##### 【発明の作用・効果】

本発明による水素化精製用触媒は、水素化脱金属において、脱金属活性が高く、かつ、金属堆積容量が高いものであり、長期間に渡って高い金属分除去率を維持することができる。

#### 【0007】

特に、本発明による水素化精製用触媒を利用して水素化精製を行った後に、脱硫、脱窒素または分解などを目的とした水素化精製触媒により処理することにより、金属分を多く含む重質油をより長い期間あるいは時間当たりより多く水素化精製することができる。この場合に、金属分を多く含む重質油から、より金属分の少ない生成油を得ること、または、より多くの金属分を含む重質油を水素化精製することなどが可能となる。

#### 【0008】

##### 【好ましい実施の形態】

[多孔性の触媒] 本発明による多孔性の触媒は、 $\gamma$ -アルミナを主成分とし、細孔容積が $0.75 \text{ mL/g}$ 以上であり、平均粒子直径が $30 \sim 200 \mu\text{m}$ である多孔性の原料粉体を混練して混練物を作製し、この混練物を成形・焼成して作製したものである。この $\gamma$ -アルミナは、触媒重量に対し70%以上、特に80

%以上含有されていることが好ましい。この触媒は、 $\gamma$ -アルミナ以外にシリカーアルミナ、ゼオライト、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシアまたはその他の複合酸化物を含んでもよい。

## 【0009】

[原料粉体] 好ましい多孔性の原料粉体は、 $\gamma$ -アルミナを主成分とし、細孔容積が $0.75 \text{ mL/g}$ 以上、特には $0.9 \sim 1.3 \text{ mL/g}$ であり、平均粒子直径が $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特には $50 \sim 150 \mu\text{m}$ である。なお、ここでいう細孔容積の値は、窒素ガスの脱離過程における相対圧 $0.967$ の条件で得られる窒素ガスの吸着量を液体として換算した体積の値として測定できる。また、ここでいう平均粒子直径とは、一般の湿式のレーザー光散乱法で測定される、メジアン直径として測定できる。

## 【0010】

細孔容積が $0.75 \text{ mL/g}$ 未満または平均粒子直径 $30 \mu\text{m}$ 未満の原料粉体を用いると、混練物の可塑性が悪く、これを成形すると成形体の構造に欠陥が生じ、触媒の摩耗強度が低くなる。このような触媒を反応器に充填すると、充填の際に粉が生成し、触媒の空隙を埋めて、差圧増大の原因となる。平均粒子直径が $200 \mu\text{m}$ を越える原料粉体を用いると、触媒の破壊強度が小さくなり、反応器に充填後、触媒自体の荷重により破壊してしまう。

## 【0011】

この原料粉体には、シリカーアルミナ、ゼオライト、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシアまたはその他の複合酸化物を含むことができるが、原料粉体の内、触媒の重量に対し、 $70\%$ 以上特には $80\%$ 以上を $\gamma$ -アルミナとすることが好ましい。細孔直径 $2 \sim 60 \text{ nm}$ の細孔分布における中央細孔直径が $8 \sim 15 \text{ nm}$ であり、比表面積が $250 \sim 330 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが、高い触媒活性を得るために好ましい。原料粉体の主成分となる $\gamma$ -アルミナは、擬ペーマイト粉体を $450 \sim 650^\circ\text{C}$ で焼成したものであることが好ましい。

## 【0012】

[混練] 混練は、一般に触媒調製に用いられている混練機により行うことができる。上述の原料粉体に水を加えて投入し、攪拌羽根で混合する方法が好適に用い

られる。通常、混練の際には水を加えるが、加える液体としては、アルコールやケトンでもよい。また、硝酸、酢酸、蟻酸などの酸やアンモニアなどの塩基、有機化合物、界面活性剤、活性成分等を加えて混練してもよく、特には、メチルセルロースなどの有機化合物からなるバインダー成分を原料粉体に対して0.2～5重量%加えることが好ましい。

#### 【0013】

混練の時間やその温度は、適宜選択できるが、混練物を直径33mm、高さ40mmの円柱状の試験体にし、重さ1192gの円盤（直径120mm、高さ7.5mm）を試験体の底面から186mmの高さから落下させ（Pfefferkornの可塑性試験機；セラミックスの製造プロセス—粉末調製と成形—、窯業協会編集委員会講座小委員会編、社団法人窯業協会、1984）、変形した試験体の高さ（以下、PF値という）が、15mmから25mmとなるまで混練することが好ましい。

#### 【0014】

[成形・焼成] 成形は、スクリー式押出機などの装置を用いて、容易にペレット状、ハニカム状などの形状とすることができる。通常、0.5～5mm径の球状、円柱状、円筒状、断面が三葉または四葉の柱状などの形状が用いられる。成形した後、常温～150℃で、特には100～140℃で乾燥した後、350～900℃で0.5時間以上、特には500～850℃で0.5～5時間焼成することが好ましい。

#### 【0015】

[金属成分の含有] 水素化活性金属成分を触媒中に含有させる方法としては、担持法、練り込み法などを用いることができる。少なくとも1種類の水素化活性金属成分を練り込み法により含有させることで、脱金属活性を高めることができる。練り込み法としては、水素化活性金属成分をあらかじめ原料粉体に含ませておいてもよいし、原料粉体とともに混練して練り込んでもよい。

#### 【0016】

また、水素化活性金属成分を触媒担体に担持してもよく、担持する方法としては、通常用いられる含浸法、例えば、pore-filling法、加熱含浸法、真空含浸法等、浸漬法等の公知の手法を用いることができる。金属成分を担持した後、80

～200℃の温度で10分～24時間乾燥し、400～600℃、特には、450～550℃の温度で15分～10時間焼成することが好ましい。

【0017】

[水素化活性金属成分] 水素化活性金属成分としては、第6族、第8族、第9族及び第10族元素を、特には、モリブデン、タングステン、ニッケル、コバルトの中から1種、あるいは2種以上組み合わせて用いることが好適である。これらの元素は、触媒中に金属、酸化物あるいは硫化物状態で含有させることが好ましい。これらの元素の含有量は、金属重量の合計として触媒全体中に0.1重量%～20重量%の範囲が好ましく、特には、1重量%～10重量%の範囲が好ましい。

【0018】

[他の活性成分] 本発明の触媒には、リンおよび／またはホウ素の酸化物を触媒中に元素重量として0.1重量%～20重量%、特には、0.2重量%～5重量%加えることが好ましく、これにより、脱金属活性が向上する。

【0019】

[細孔分布] 本発明の触媒は、細孔直径2～60nmの細孔分布において、中央細孔直径が8～15nm好ましくは10～13nm、細孔容積が0.5mL/g以上好ましくは0.6～0.8mL/gである。細孔直径2～60nmの細孔分布は、窒素吸着法により測定することができる。なお、細孔直径2～60nmの細孔分布における中央細孔直径は、窒素ガスの脱離過程における相対圧0.967の条件で得られる窒素ガスの吸着量を液体として換算した体積の値を細孔容積(V)とし、BJH法によって算出された細孔容積と細孔直径の関係から、細孔直径の大きい側からの累積細孔容積が細孔容積Vの半分(V/2)となる細孔直径として測定できる。

【0020】

[水素化精製の対象] 本発明の触媒は、沸点が350℃以上の留分を含む重質油、すなわち、原油、タールサンド、シェールオイルあるいは石炭液化油等を常圧蒸留または減圧蒸留することにより得られる各種の重質留分や残渣油、あるいはこれらの分解、異性化、改質、溶剤抽出等の処理を行った重質油に、好ましく用いられるが、特には、減圧残渣油、常圧残渣油など金属分を多く含む、具体的には

、ニッケルまたはバナジウムなどを金属重量として50重量ppm以上含む重質油の処理に好適である。

#### 【0021】

[水素化精製条件] 本発明の触媒を用いて重質油を水素化精製する場合の好ましい条件は、反応温度300～450℃、水素分圧30～250kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度0.1～10hr<sup>-1</sup>、水素対重質油の比100～4000L/L、より好ましくは、反応温度350～420℃、水素分圧80～200kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度0.15～1.0hr<sup>-1</sup>、水素対重質油の比500～1000L/Lである。

#### 【0022】

##### 【実施例】

##### [触媒Aの調製]

市販の擬ベーマイト粉体Aを600℃で焼成し、 $\gamma$ -アルミナからなる原料粉体を作製した。この原料粉体の物性は、平均粒子直径が101 $\mu$ m、比表面積が268m<sup>2</sup>/g、細孔容積が1.01mL/g、中央細孔直径が12nmであった。

#### 【0023】

ここに示した細孔特性は、Micromeritics社製ASAP2400型測定機を用いて測定した。平均粒子直径は、日機装(株)MICROTRAC粒度分析計を用い、湿式法で測定した。これは、試料を水中に分散させ、レーザー光を照射し、その前方散乱光により粒度分析を行うものである。

#### 【0024】

この粉体1.5kgにイオン交換水2.0L、メチルセルロース14gを加えて混練を行った。PF値が20mmになるまで混練した。押し出し成形機を用いて、混練物を直径1.6mmの円形開口から押し出し、円柱状の成形物とした。この成形物を、乾燥機を用いて130℃で15時間乾燥させた後、空気の気流下で800℃で1時間焼成を行い、担体とした。

#### 【0025】

この担体に、モリブデン酸アンモニウム水溶液をスプレー法で含浸し、130℃で20時間乾燥した後、さらに硝酸ニッケル水溶液をスプレー法で含浸し、1

30℃で20時間乾燥した。ついで、空気の気流下で450℃で30分焼成を行い、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒Aを調製した。

## 【0026】

## [触媒Bの調製]

市販の擬ペーナイト粉体Bを600℃で焼成し、 $\gamma$ -アルミナからなる粉体を作製した。この粉体の物性は、平均粒子直径が $17\mu\text{m}$ 、比表面積が $256\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.70\text{mL}/\text{g}$ 、中央細孔直径が $10\text{nm}$ であった。この粉体を用いる以外は触媒Aと同様にして、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒Bを調製した。

## 【0027】

## [触媒Cの調製]

触媒Aの調製で用いた $\gamma$ -アルミナからなる原料粉体1.2kgに、比表面積が $312\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.74\text{mL}/\text{g}$ 、中央細孔直径が $7\text{nm}$ の市販の擬ペーナイト粉体0.3kgを加えて混合した。この混合粉体を用い、それ以外は触媒Aと同様にして、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒Cを調製した。

## 【0028】

## [触媒Dの調製]

触媒Aの調製で用いた $\gamma$ -アルミナからなる原料粉体0.9kgに、比表面積が $312\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.74\text{mL}/\text{g}$ 、中央細孔直径が $7\text{nm}$ の市販の擬ペーナイト粉体0.6kgを加えて混合した。この混合粉体を用い、それ以外は触媒Aと同様にして、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒Dを調製した。

## 【0029】

## [触媒Eの調製]

触媒Aの調製で用いた $\gamma$ -アルミナからなる原料粉体1.5kgに、モリブデン酸アンモニウム水溶液2.0L、メチルセルロース14gを加えて混練を行った。それ以外は、触媒Aと同様にして調製した担体に、硝酸ニッケル水溶液をス

プレー法で含浸し、130℃で20時間乾燥した。ついで、空気の気流下で450℃で30分焼成を行い、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒Eを調製した。

## 【0030】

## [触媒Fの調製]

触媒Aと同様にして調製した担体に、モリブデン酸アンモニウム、硝酸ニッケルおよびリン酸を加えた水溶液をスプレー法で含浸し、130℃で20時間乾燥した。ついで、空気の気流下で450℃で30分焼成を行い、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%、リンを0.6重量%含有する触媒Fを調製した。

## 【0031】

## [触媒Gの調製]

触媒Cと同様にして調製した担体に、モリブデン酸アンモニウム、硝酸ニッケルおよびリン酸を加えた水溶液をスプレー法で含浸し、130℃で20時間乾燥した。ついで、空気の気流下で450℃で30分焼成を行い、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%、リンを1.0重量%含有する触媒Gを調製した。

## 【0032】

## [触媒Hの調製]

触媒Aと同様にして調製した担体に、モリブデン酸アンモニウム水溶液にホウ酸を加えた水溶液をスプレー法で含浸し、130℃で20時間乾燥した後、さらに硝酸ニッケル水溶液をスプレー法で含浸し、130℃で20時間乾燥した。ついで、空気の気流下で450℃で30分焼成を行い、モリブデンを3.0重量%、ホウ素を1.0重量%、ニッケルを1.0重量%含有する触媒Hを調製した。

## 【0033】

## [触媒Iの調製]

触媒Aと同様にして混練を行って得た混練物を、押し出し成形機を用いて、直径1.3mmの円形開口から押し出し、円柱状の成形物とした。以後、触媒Fと同様にして、モリブデンを3.0重量%、ニッケルを1.0重量%、リンを0.

6重量%含有する触媒Iを調製した。

【0034】

[触媒の物性]

触媒A～Iの物性を表1にまとめた。また、比較のために市販されている脱金  
属用触媒である触媒J、K（オリエントキャタリスト製）および脱硫触媒である触  
媒L（オリエントキャタリスト製）の物性も同様に表2に示した。触媒Jは細孔  
直径60nm以下にほとんどの細孔容積を有する触媒であり、触媒Kは細孔直径  
60nm以下に細孔を有するとともに、細孔直径60nm以上にも細孔を有する  
触媒である。

【0035】

【表1】

触媒	A	B	C	D	E	F	G	H	I
形状	円柱 状	円柱 状	円柱 状	円柱 状	円柱 状	円柱 状	円柱 状	円柱 状	円柱 状
直径 (mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2
モリブデン (重量%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ニッケル (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
リン (重量%)	0	0	0	0	0	0.6	1.0	0	0.6
ホウ素 (重量%)	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0
原料ケアルミナ/ 触媒 (重量%)	94.2	94.2	75.4	56.5	94.2	92.9	91.9	91.0	92.9
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	202	272	258	256	213	187	210	191	189
細孔容積【窒素吸 着法】(mL/g)	0.63	0.54	0.62	0.65	0.68	0.69	0.62	0.59	0.73
中央細孔直径 (nm)	11	7	8	9	10	13	9	11	13
細孔容積【水銀圧 入法】(mL/g)	0.95	0.83	0.94	0.86	0.97	1.00	0.88	0.89	1.03
初期脱金属活性	0.82	-	0.81	0.73	0.90	1.07	1.03	1.14	-

【0036】



【表 2】

触媒	J	K	L
形状	四葉状	円柱状	円柱状
直径 (mm)	1.1	1.6	0.8
モリブデン (重量%)	6.0	3.0	8.0
ニッケル (重量%)	1.5	1.0	2.2
リン (重量%)	0	0	0
ホウ素 (重量%)	0	0	0
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	175	252	231
細孔容積(窒素吸着法)(mL/g)	0.82	0.73	0.62
中央細孔直径 (nm)	17	9	9
細孔容積(水銀圧入法)(mL/g)	-	0.97	-

【0037】

## [脱金属活性の評価]

作製した触媒の脱金属活性評価のために、表3の性状のラタウィ重油を原料油として、表4の運転条件で水素化脱金属反応を行い、初期脱金属活性を評価し、表1に併せて示す。初期脱金属活性は、原料重油を42時間通油後に、生成油のバナジウム・ニッケル濃度を測定し、390℃の1次反応速度定数として評価した。触媒A、C、Dを比較すると、原料に用いたγアルミナが触媒に対し70%以上では、脱金属活性はあまり変わらないが、それ未満では脱金属活性は低下する。触媒A、Eを比較すると、混練時にモリブデンを練り込んだ方が脱金属活性は高い。触媒A、F、G、Hを比較すると、リンまたはホウ素を添加することで脱金属活性は向上する。

【0038】

【表 3】

原油	ボスカノ	ラタウィ
油種	原油	重油
密度	0.998 g/cm <sup>3</sup>	1.03 g/cm <sup>3</sup>
硫黄分	4.96 wt%	5.71 wt%
バナジウム	1187 wtppm	117 wtppm
ニッケル	116 wtppm	505 wtppm

【0039】

【表4】

触媒充填量	100ml
リアクター	直径2.5cm、長さ100cm
サルファイディング方法	軽油に二硫化炭素1wt%溶解
H <sub>2</sub> 純度	99.9%以上
H <sub>2</sub> 圧力	140kgf/cm <sup>2</sup> (ゲージ圧)
温度	390℃
液空間速度	1.0hr <sup>-1</sup>
水素/油比	670L/L

【0040】

## [摩耗強度の評価]

触媒および触媒担体の摩耗、粉化の標準試験法(ASTM D4058-92)に従い、調製した触媒Aおよび触媒Bの摩耗率を測定した。その結果、触媒Aは0.4重量%、触媒Bは3.7重量%の摩耗率であり、細孔容積の小さいγアルミナを原料に用いた触媒Bは摩耗率が大きい。

【0041】

## [触媒寿命の評価]

金属含有量の多いボスカン原油で触媒の活性を劣化させ、任意の時期に原料油を一時的にラタウィ重油に交換して、そのときの触媒活性を390℃の1次反応速度定数として測定した。

【0042】

金属堆積量の増加にともなうラタウィ重油における1次の脱金属反応速度定数の変化を図1および図2に示す。図1に示すように、本発明による触媒Iは、脱金属活性の高い市販触媒Jと比べて、脱金属活性および金属堆積容量も大きく、また図2に示すように、本発明による触媒CおよびGはともに、金属堆積容量の大きい市販触媒Kと比べて、脱金属活性および金属堆積容量も大きいことがわかる。

【0043】

## [触媒組合せの評価]

表5に示すような原料を仮定して、表6に示すような重油脱硫装置の条件で、

本発明触媒Fと表2にその物性を示した市販の脱硫触媒Lを組み合わせた場合の効果シミュレーションにより予測した。また、表2にその物性を示した市販の脱金属触媒JおよびKと市販の脱硫触媒Lを組み合わせた場合を従来例として同様に予測した。シミュレーションは、各触媒の水素化実験装置による寿命評価試験の結果を用いた。運転期間を11ヶ月に固定した場合、本発明触媒Fを用いることにより、生成油中の硫黄分と金属分の濃度を低くすることができる。また、生成油中の硫黄分が同じになるように反応温度を制御すると、本発明触媒Fを用いることにより、運転期間をさらに長くすることができる。

【0044】

【表5】

原油	クエート
油種	常圧残油
密度	0.87 g/cm <sup>3</sup>
硫黄分	3.4 wt%
バナジウム	45 wtppm
ニッケル	17 wtppm

【0045】

【表6】

液空間速度	0.35h <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> 圧力	125kgf/cm <sup>2</sup>
最大触媒層平均温度	405℃
運転モード	生成油硫黄分一定

【0046】

【表 7】

	従来例	脱金属最大	運転期間最大
脱金属触媒	触媒 K 13vol% 触媒 J 27vol%	触媒 F 40vol%	触媒 F 30vol%
脱硫触媒	触媒 L 60vol%	触媒 L 60vol%	触媒 L 70vol%
運転期間	11ヶ月	11ヶ月	15ヶ月
平均反応温度	383℃	388℃	380℃
生成油硫黄分	0.40wt%	0.35wt%	0.40wt%
生成油金属分	16ppm	11ppm	18ppm

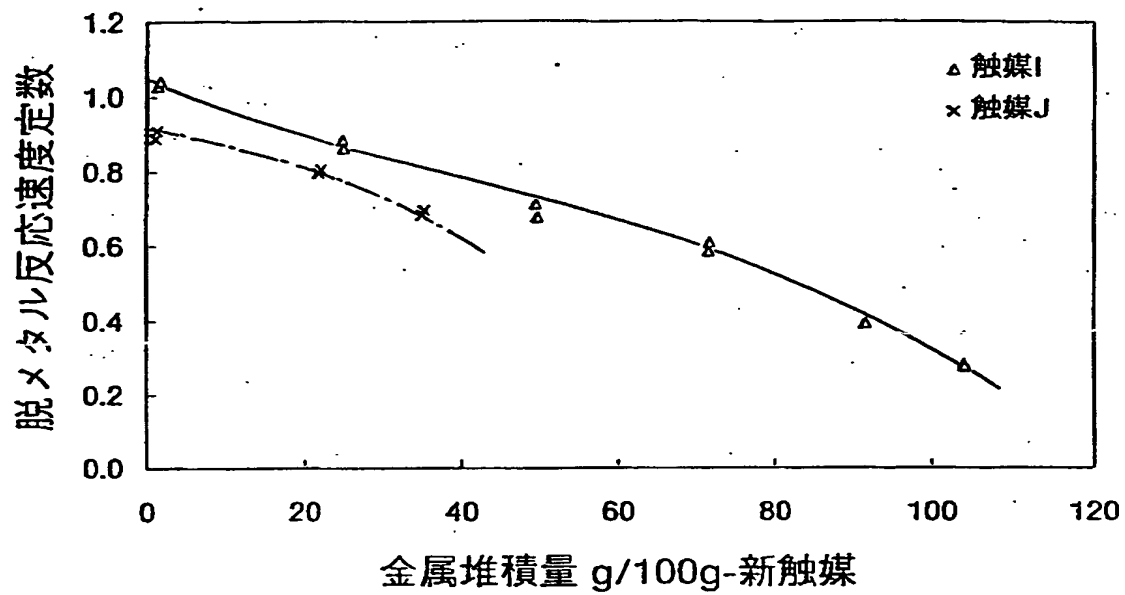
## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 触媒 I、J の金属堆積量の増加にともなう 1 次の脱金属反応速度定数の変化を示す図

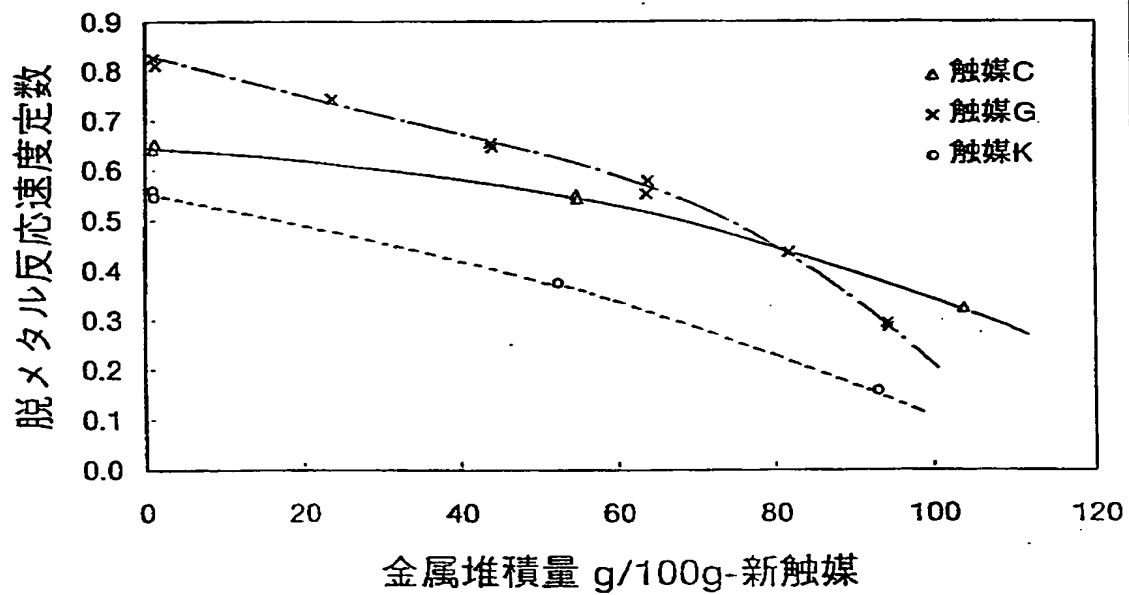
【図 2】 触媒 C、G、K の金属堆積量の増加にともなう 1 次の脱金属反応速度定数の変化を示す図

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 脱金属活性と金属堆積容量がともに高い水素化精製触媒を提供

【解決手段】 水素化活性金属成分を含む水素化精製用触媒の製造方法において、 $\gamma$ -アルミナを主成分とし、細孔容積が $0.75\text{ mL/g}$ 以上であり、平均粒子直径が $30\sim200\text{ }\mu\text{m}$ である多孔性の原料粉体を混練して混練物を作製し、この混練物を成形・焼成するものである。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000231109  
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号  
【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100096367  
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 株式会社ジャ  
パンエナジー内  
【氏名又は名称】 藤吉 一夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000231109]

1. 変更年月日	1993年12月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏 名	株式会社ジャパンエナジー



PCT

E P



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 I J E 9 9 0 4 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 9 9 / 0 6 7 6 0	国際出願日 (日.月.年) 0 2 . 1 2 . 9 9	優先日 (日.月.年) 0 8 . 1 2 . 9 8
出願人 (氏名又は名称) 株 式 会 社 ジ ャ パ ン エ ナ ジ ー		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

---

**THIS PAGE BLANK (CS-70)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B 01 J 35/10, 23/88, 27/188

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B 01 J 21/00-38/74, C 07 B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 6-127931, A (東燃株式会社) 10.5月.1994 (10.05.94), 特 許請求の範囲, 段落0003, 0012, 0017, 表1 (ファミリーなし)	1, 6, 8 7 2-5, 9-11
Y A	JP, 9-248460, A (株式会社ジャパンエナジー) 22.9月.1997 (22. 09.97), 特許請求の範囲, 段落0023 (ファミリーなし)	7 1-6, 8-11
A	EP, 875287, A2 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERI NG COMPANY) 4.11月.1998 (04.11.98) 請求項4, 表1 & JP, 10-296091, A, 特許請求の範囲, 表1 & US, 5944983, A & CA, 2 235983, A	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.02.00

国際調査報告の発送日

07.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4 G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

---

**THIS PAGE BLANK (USFC)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4080313, A (Imperial Chemical Industries Limited) 2 1. 3月. 1978 (21. 03. 78), 特許請求の範囲, 実施例2, 3, 4, 6&J P, 52-82690, A, 特許請求の範囲, 実施例2, 3, 4, 6&BE, 84910 8, A&DE, 2655879, A&FR, 2334413, A&GB, 1561629, A& NL, 7613687, A	12-14

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**